

## METODE SINTESA TITANIUM OKSIDA DENGAN MENGGUNAKAN TITANIUM KOMPLEK YANG LARUT DALAM AIR

**I. Mujiarto**

e-mail: imnmu@yahoo.com

Program Studi Teknika  
Sekolah Tinggi Maritim dan Transpor  
"AMNI" Semarang  
Jl. Soekarno Hatta 180  
Semarang

*Zat pelarut organik dan alkoxides adalah mudah terbakar dan berbahaya sehingga perlu mempertimbangkan biaya dan dampak lingkungan dari alkoxides dan zat pelarut organik. Bahan dasar keramik dapat diperoleh melalui metode sintese solusi larutan (aqueous solution). Asam Hydroxycarboxylic, yang meliputi asam sitrik, asam malic, asam susu adalah ramah lingkungan dan sangat tepat untuk solusi proses. Beberapa asam hydroxycarboxylic kompleks titanium menghasilkan kristal tunggal dari garam amoniak dengan mengonsentrasi solusi. Sintese  $TiO_2$  adalah dasar sintese keramik menggunakan kompleks titanium larut air. Pada metode "sol-gel" ini kristalisasi  $TiO_2$  tidak terjadi pada suhu  $300^\circ C$  tetapi pada suhu  $500^\circ C$ . Tipe single phase  $TiO_2$  diperoleh pada suhu di atas  $700^\circ C$ . Keramik dengan mempergunakan zat pelarut kompleks dan pelarut air mudah disintesa, murah, tak berbahaya dan aman, dan merupakan material yang bagus bagi sudut pandang industri dan lingkungan*

**Kata kunci :** *metode sintesa, Larut dalam air, Titanium Oksida, Titanium Komplek*

### Pendahuluan

Titanium yang secara luas terpakai di bentuk dari logam titanium, sebagai suatu oksida sederhana, nitride, karbit, atau sebagai suatu komponen penting oksida multi komponen. Pada kasus klorid titanium, sulfate atau alkoxides sering dipakai dengan titanium. Sebagai contoh, tetraisopropoxide titanium ( $Ti(C_3H_7O)_4$ ) adalah cairan yang dapat larut di zat pelarut organik, itu biasanya dimanfaatkan dengan titanium untuk sintese dari film oksida dan serbuk dari oxides multi komponen. Bagaimanapun, karena akibat kepekaan kelembaban yang tinggi, hidrolisis dari alkoxide terjadi dengan cepat dari uap air di udara, menghasilkan endapan dari titanium hidroksida (atau titanium oksida hidrat;  $TiO_2 \cdot nH_2O$ ). Lebih dari itu, zat pelarut organik dan alkoxides adalah mudah terbakar dan berbahaya, dengan demikian mereka harus ditangani. Dalam proses industri, perlu mempertimbangkan biaya dan dampak lingkungan dari alkoxides dan zat pelarut organik. Walau titanium klorid ( $TiCl_4$ ) dan titanium sulfate ( $Ti(SO_4)_2$ ) adalah bukan mudah terbakar, solusinya harus betul-betul asam ( Acid ) untuk mencegah hidrolisis, sementara sisa klorid atau sulfate mungkin mempunyai sifat yang buruk. Seyogyanya dari sudut pandang penanganan, proses, biaya dan pertimbangan lingkungan, yang diinginkan stabil, noncorrosive, bukan solusi beracun dari senyawa titanium di air, terutama dekat dengan pH netral. Bagaimanapun, ini adalah tantangan yang harus dihadapi untuk kasus ion  $Ti(IV)$ . Sangat sedikit solusi senyawa seperti  $K_2[TiO(C_2O_4)_2]$  dan "Ti-Asam asetat" (kompleks alkoxyacetate), membentuk satu titanium kompleks yang stabil di air.

Dapat dengan mudah kebutuhan itu terpenuhi sebelum titanium sebagai bahan dasar keramik dapat

diperoleh melalui metode sintese solusi larutan (aqueous solution). Pertama, senyawa pendahuluan harus sebagai pelarut yang baik di air, dan terutama harus kukuh stabil pada rentang pH. Idealnya senyawa harus menjadi satu dengan titanium; bagaimanapun, yang perlu dipertimbangkan adalah kestabilan solusi stok untuk waktu yang lama. Kedua, bahan reaksi harus tidak beracun, relatif murah dan dampaknya pada lingkungan harus kecil. Komposisi dan zat kimia harus sederhana dan reaksi dengan kation lain yang akan diperkenalkan ke sistem harus sehat yang dapat diramalkan. Kecenderungan untuk membentuk endapan dengan banyak kation, seperti pada kasus dari ion oxalate, harus dihindari. Akhirnya, dari sudut pandang industri, proses keseluruhan harus menjadi hemat biaya dan ramah lingkungan.

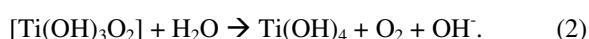
Berbeda dengan penggunaan asam hydroxycarboxylic seperti chelating agent, titanium(IV)kompleks itu stabil pada larutan air. Asam Hydroxycarboxylic, yang meliputi asam sitrik, asam malic, asam susu, dsb. adalah ramah lingkungan dan sangat tepat untuk solusi proses. Lebih dari itu, sejak bahan reaksi ini dapat membentuk kompleks stabil dengan kation lain, mereka jarang menghasilkan satu endapan. Untuk beberapa kristal tunggal kompleks mempunyai komposisi yang dapat diuraikan dengan analisa struktur Rontgen. Dengan demikian, titanium kompleks dari asam hydroxycarboxylic yang larut dalam air ini adalah sebagai pendahulu menjanjikan untuk sintese keramik dengan solusi larutan air dan dapat dimanfaatkan untuk industri yang diharapkan di masa mendatang.

### Sintesa Titanium Kompleks Larut Dalam Air

Metode titanium kompleks larut dalam air menggunakan asam hydroxycarboxylic dan sifat alami kompleks. Serbuk titanium metalik bereaksi dengan hidrogen peroksida dalam amoniak sebagaimana diuraikan dalam persamaan 5.1, menghasilkan satu solusi kekuning-kuningan dengan perpecahan dari serbuk titanium di hidrogen peroksida:



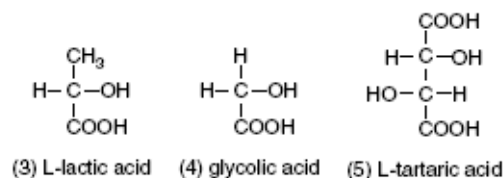
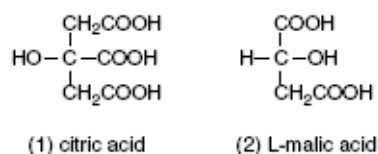
Kompleks Peroxotitanium  $[\text{Ti}(\text{OH})_3\text{O}_2]$  yang diperoleh dari reaksi ini, adalah tidak stabil dan menghasilkan satu endapan titanium hidroksida (persamaan 5.2), pada suhu kamar:



Kelebihan hidrogen peroksida ada pada solusi, titanium mempertahankan pelarut pada solusi sesuai dengan reaksi persamaan 5.3, yang melibatkan reaksi dari persamaan 5.2 sebagai satu perantara:

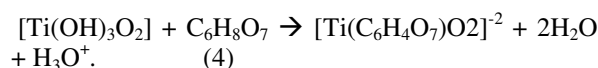


Satu kelebihan hidrogen peroksida adalah menolong peroxotitanium kompleks dengan solusi tanpa pengendapan dari titanium hidroksida. Dalam posisi ini, menambahkan satu bahan reaksi itu dapat menolong untuk membentuk satu kompleks titanium pada larutan air yang stabil pada saat sebelum endapan titanium hidroksida keluar, menghasilkan satu larutan air bening, menjadikan hal penting yang tak terukur. Bagaimanapun, kebanyakan dari *ligands organic* meliputi EDTA tidak berhasil membentuk satu kompleks Ti(IV) yang stabil dan terjadinya pengendapan dari titanium hidroksida. Meskipun demikian, rangkaian reaksi asam hydroxycarboxylic dapat membentuk titanium kompleks pada larutan solusi. Asam sitrik, asam susu, asam malic, asam tartaric, asam glycolic dsb., memiliki asam hydroxycarboxylic dan mempunyai satu atau lebih grup hidroksit dan grup carboxyl, seperti terlihat pada gambar 1



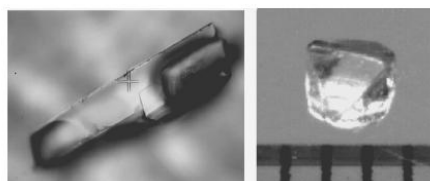
**Gambar 1** Struktur dari berbagai asam hydroxycarboxylic

Pemisahan asam terjadi pada solusi larutan dan grup hidroksit deprotonated dan grup carboxyl titanium koordinate, dimana formasi dari solusi larutan kompleks menjadi stabil. Sebagai contoh, ketika mempergunakan asam sitrik, reaksi seperti di persamaan 5.4 dan kompleks citratoperoxotitanium stabil,  $[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)\text{O}_2]^{-2}$ , bentuknya:



Kompleks ini kukuh stabil dan peroxotitanium kompleks tidak teruraikan, dan dapat berada pada solusi larutan.

Semua kompleks menjadi stabil pada asam, netral, dan solusi dengan alkalin lemah. Warna orange pada solusi asam dan berubah menjadi kuning pada solusi alkalin. Pada lingkungan alkalin menjadi tidak stabil dan terjadi pengendapan titanium hidroksida. Memanaskan di atas  $100^\circ\text{C}$  juga menghasilkan penguraian dari peroxocomplexes. Selama evaporasi berlangsung, beberapa kompleks membentuk kristal tunggal dari garam amoniak (gambar 5.2). Mereka dapat dimurnikan dengan rekristalisasi dari air dan digunakan difraksi sinar-X kristal tunggal.



Gb 2. Kristal tunggal water soluble titanium kompleks

#### Struktur Titanium Kompleks Larut dalam Air

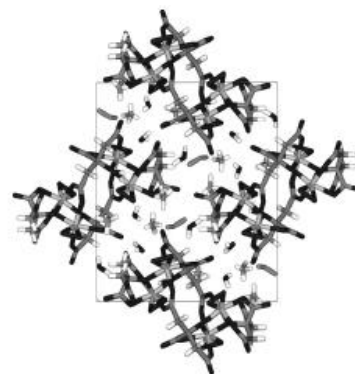
Beberapa asam hydroxycarboxylic kompleks titanium menghasilkan kristal tunggal dari garam amoniak dengan mengonsentrasi solusi. Untuk memperoleh kristal tunggal kualitas tinggi, rekristalisasi dengan mengontrol secara ketat dengan parameter seperti

konsentrasi asam hydroxycarboxylic dan amoniak, suhu dari solusi, dan rate dari evaporasi. Tidak semua asam hydroxycarboxylic kompleks titanium menjadi kristal tunggal. Dalam beberapa kasus, polycrystalline diperoleh; pada kasus lain, gelation dan polymerization terjadi.

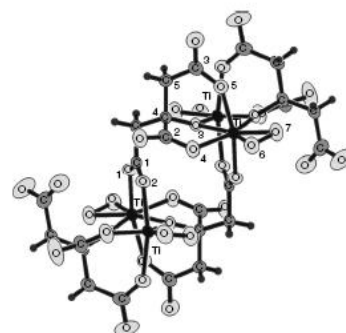
Analisa struktural dari kristal tunggal akan memperoleh informasi tepat tentang lokasi dari unsur (kecuali untuk hidrogen), yang mana bentuk yang memungkinkan dan kestabilan dari kompleks. Pada sisi lain, keterangan demikian tidak boleh sepenuhnya mencerminkan pada solusi bentuk dominasi dari kompleks, tiada satupun bersedia keadaan keseimbangan ketika senyawa dilarutkan di air. Dalam hal ini, cara spectroscopic dapat melengkapi percobaan difraksi sinar-X. Thermogravimetric/Analisa termal diferensial (TG/DTA), inframerah (IR) spektroskopi, Raman scattering, resonansi magnetik nuklir hidrogen (HNMR),  $^{13}\text{C}$  NMR, analisa unsur, dsb., juga berguna untuk menganalisa struktural dari kristal tunggal. TG/DTA mengungkapkan sejumlah kristal air, memperkirakan jumlah unsur, dan berat rumus dari kandungan abu. Spektroskopi IR dan Scattering Raman menyediakan keterangan sifat alami dengan group fungsional dan hydrogen buatan di kelompok hidroksit dan golongan carboxyl. NMR menyediakan keterangan kimia terperinci tentang suatu lingkungan hidrogen dan karbon. Hasil dan isi suatu unsur dari analisa unsur dapat menentukan rumus dari kristal tunggal. Mempergunakan formula dan hasil dari difraksi sinar-X kristal tunggal, lokasi dari masing-masing elemen ditentukan dan struktur sterik dari kompleks diungkapkan. Antara lain, hasil dengan analisis struktural dan pembahasan dari berdasarkan kestabilan hasil dari citratoperoxotitanium kompleks dan lactatotitanium kompleks dideskripsikan di bawah.

#### Struktur dari Citratoperoxotitanium Kompleks

Komposisi dari kristal tunggal diperoleh dengan mengonsentrasi solusi yang distabilkan oleh adalah asam sitrik  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ti}(\text{C}_6\text{O}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Gambar 5.3 menunjukkan unit sel dari struktur kristal yang ditentukan oleh difraksi sinar-X kristal tunggal. Senyawa tetranuclear kompleks mengandung empat atom titanium; masing-masing anion dipisahkan dan tidak membentuk rangkaian polimer, dapat diharapkan terlihat pertama. Gambar 5.4 struktur dari kompleks anion citratoperoxotitanium individu dan pelabelan kompleks terdiri dari pecahan dua binuclear yang dihubungkan melalui penghubung grup carboxylate ( $\text{C1-O1-O2}$ ) dari ligan sitrat.



**Gambar 3.** Sel dari kompleks citratoperoxotitanium garam amoniak

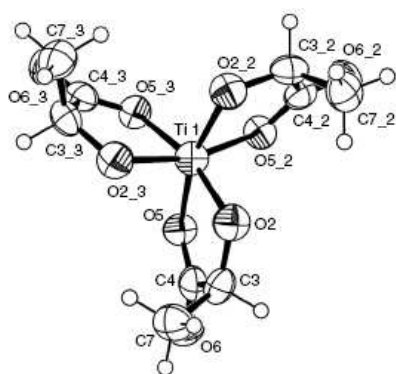


**Gambar 4.** Struktur dan label kompleks citratoperoxotitanium

Hasilnya, atom oksigen alkohol *deprotonated* ( $\text{O3}$ ) dan dua atom oksigen ( $\text{O4}, \text{O5}$ ) dari  $\text{C2}$  dan  $\text{C3}$  grup Carboxylate membentuk gabungan lima dan enam anggota cincin chelat ( $\text{Ti-O4-C2-C4-O3}$  dan  $\text{Ti-O5-C3-C5-C4-O3}$ , berturut-turut), tersedianya kestabilan maksimum atas kompleks. Koordinasi grup peroxo ( $\text{O6-O7}$ ) mungkin memainkan dua peran penting: pertama, memperlambat polymerisasi anion tetrameric oleh pendudukan bebas di dalam pentagonal yang juga dapat lokasi aktif untuk menyerang nucleophilic dan, alhasil, hidrolisis; kedua, tersedianya muatan negatif ke kompleks, kemungkinan formasi dari garam amoniak dapat larut di dalam air.

#### Struktur Dari Lactatotitanium Kompleks

Kristal tunggal yang diperoleh dari solusi mestabilkan asam L-Lactic dianalisa dan ditemukan komposisi  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3)_3]$ . Struktur dari kompleks yang ditentukan oleh difraksi sinar-X kristal tunggal memperlihatkan di tunjukkan pada gambar 5.5. Perhatikan bahwa titanium terkoordinir oleh enam atom oksigen dari tiga molekul asam susu (lactic) membentuk lima anggota cincin yang disusun dari  $\text{Ti-O2-C3-C4-O5}$ . Octahedron  $\text{TiO}_6$  terdistorsi dengan  $\text{O-Ti-O}$  dengan sudut  $162.7^\circ$  dan atom titanium berpindah dari pusat, memberi dua set interatomic  $\text{Ti-O}$  dengan jarak  $2.071 \text{ \AA}$  dan  $1.848 \text{ \AA}$ .



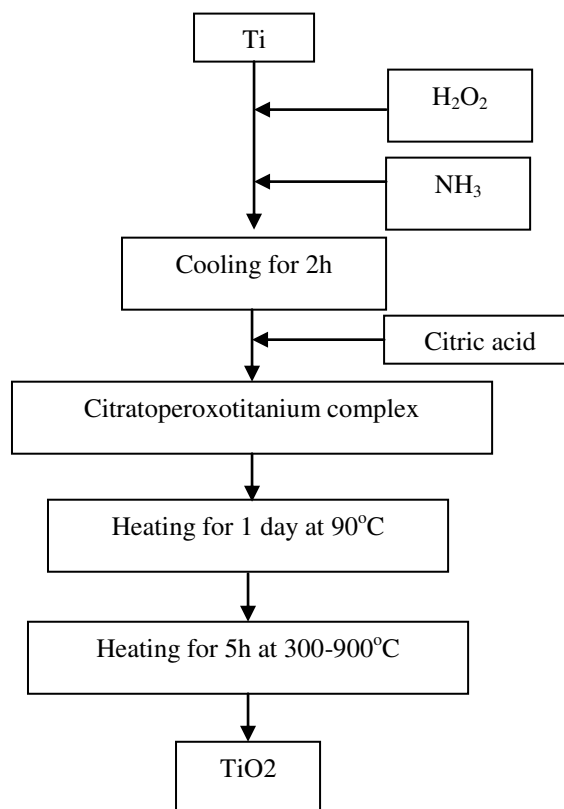
**Gambar 5** Struktur dan pelabelan dari kompleks lactatotitanium

Molekul asam lactic melindungi chirality mereka. Asam lactic bertindak sebagai ligan bidentate, dan tidak ada potensial grup bebas atas oligomerisasi. Pada waktu yang sama, koordinasi ketat menciptakan kesulitan ruang atas tekanan nucleophilic – tahap pertama hidrolisis. Gambar 5.6 menunjukkan image tiga dimensi dari kompleks. Rincian analisa struktural dari amoniak kompleks lactatotitanium yang datang.

Kesimpulannya, untuk memperoleh titanium kompleks yang stabil di dalam solusi larutan, ada empat faktor yang harus dipertimbangkan: (1) ligan harus berisi grup hidroksit dan grup carboxyl; (2) koordinasi ligan titanium yang membentuk lima atau enam cincin anggota; (3) angka koordinasi dari titanium harus enam atau tujuh; (4) kompleks harus anionic. Dengan faktor ini, tekanan Ti oleh  $\text{H}_2\text{O}$  atau  $\text{OH}^-$  dalam larutan solusi dihalangi oleh faktor steric dan pencegahan pengendapan titanium hidroksida, larutan solusi titanium yang stabil diperoleh.

#### Metode dan Material

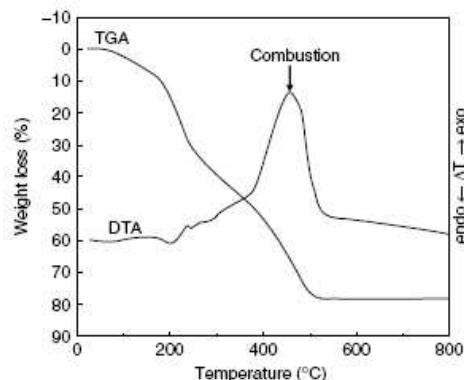
Bagaimanapun, memanfaatkan air sebagai zat pelarut di dalam sintese keramik berbahan dasar titanium sekarang jadi mungkin dengan penggunaan titanium kompleks larut air. Diagram dibawah ini menjelaskan hasil sintese keramik dengan dasar titanium ( $\text{TiO}_2$ ) dari solusi larutan menggunakan asam hydroxycarboxylic kompleks titanium.



**Gambar 5.7** Diagram sintese  $\text{TiO}_2$  dari solusi larutan menggunakan asam sitrik sebagai agen complexing

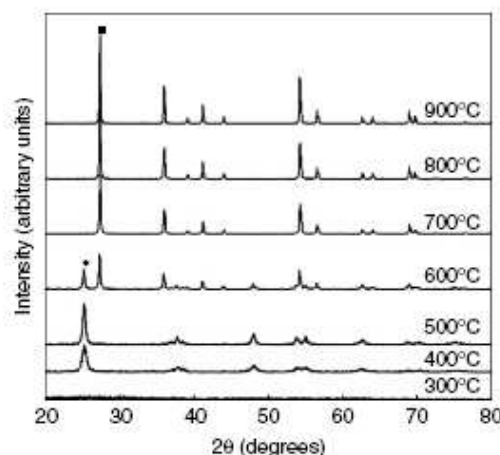
Sintese  $\text{TiO}_2$  adalah dasar sintese keramik menggunakan kompleks titanium larut air. Gambar 5.7 menunjukkan flowchart sintese  $\text{TiO}_2$  menggunakan citratoperoxotitanium kompleks. Serbuk titanium metalik sebagai sumber titanium. Walau  $\text{TiCl}_4$  dan  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  juga tersedia, ini tidak lebih baik sebab  $\text{Cl}^-$  dan  $\text{SO}_4^{2-}$  mempunyai kecenderungan untuk tersisa di dalam produk manakala ini digunakan bersumber dari titanium. Titanium metalik lebih baik dalam bentuk serbuk, karena rate reaksi dari persamaan (1), pembentukan peroxotitanium kompleks dengan menambahkan titanium ke dalam campuran hidrogen peroksida dan amoniak, berjalan lambat. Bila biji titanium yang dipakai, tidak larut semua dan sisa di dalam solusi. Reaksi ini harus diselesaikan di dalam kondisi yang dingin sekali karena akibat reaksi alami eksotermik. Kalau tidak ada pendingin, suhu dari solusi menjadi tinggi dan penguraian hidrogen peroksida meningkat, kemudian titanium larut. Setelah titanium larut, asam sitrik ditambahkan ke solusi sebagai complexing agen. Karena rasio dari kompleks yang dibentuk titanium dan asam sitrik 1:1, satu atau lebih mol dari asam sitrik diperlukan per mol titanium. Jumlah berbeda atas masing-masing agen complexing; tiga atau lebih mol dari asam lactic dan satu atau lebih mol dari asam malic diperlukan per mol titanium. Solusinya dipanaskan  $80^\circ\text{C}$ , dan "gel" kekuningan diperoleh setelah zat pelarut diuapkan. Gel kekuning-

kuningan ini dapat melarutkan di dalam air. Kemungkinan ada indikasi bahwa struktur kompleks dapat ditahan di dalam gel. Hasil dari TG / DTA dari gel ini diperlihatkan pada gambar 5.8.



**Gambar 8** Kurva "gel" TG/DTA mengandung citratoperoxotitanium kompleks.

Kehilangan berat terjadi pada evaporasi air yang disimpan di dalam gel di atas 100°C. Berikutnya hidrogen dan nitrogen menguap menjadi  $H_2O$  dan  $NH_3$ , yang merupakan hasil dari karbonisasi. Setelah ini, pembakaran karbonisasi terjadi pada 400-500°C dan karbon berubah menjadi  $CO_2$ ,  $TiO_2$  menguntungkan. "Gel" dipanaskan selama 5 jam pada 300-900°C; pola difraksi sinar-X (XRD) dari sample yang dipanasi ini diperlihatkan pada gambar 5.9. Pola dari sampel yang dipanaskan 300°C mempunyai puncak dibawah 2 Theta, menandai fase amorphous. Kristalisasi  $TiO_2$  tidak terjadi pada suhu ini karena banyak sisa karbon di dalam sampel, dilihat dari hasil TG / DTA. Walau pola pada 400°C sedikit lebar, sesuai dengan tipe anatase  $TiO_2$ . Oleh sebab itu metode sintesa  $TiO_2$  sekarang dimungkinkan pada suhu di atas 400°C. Proses kristalisasi pada 500°C, dan puncak dari tipe anatase  $TiO_2$  menjadi tajam. Anatase ke fase peralihan rutile terjadi secara parsial pada 600°C, dengan keberadaan dari keduanya tahap pada suhu ini. Tipe single phase rutile  $TiO_2$  diperoleh pada suhu di atas 700°C. Anatase ke fase peralihan rutile bergantung pada jumlah impuriti atau zat tambahan di dalam  $TiO_2$ , dimana temperatur transisi bertambah dengan bertambahnya sejumlah kotoran. Di dalam kasus dimana  $Ti(SO_4)_2$  dipergunakan sebagai sumber titanium untuk sintesa  $TiO_2$ ,  $SO_4^{2-}$  punya kecenderungan untuk tersisa di dalam  $TiO_2$  dan anatase ke peralihan rutile terjadi hingga 800°C. Perbedaannya, anatase ke peralihan rutile terjadi pada 600°C pada metode ini, menandai bahwa sisa karbon di  $TiO_2$  mudah disingkirkan pada temperatur rendah.



**Gambar 9** Pola difraksi sinar-X dari  $TiO_2$  dipadukan dari citratoperoxotitanium kompleks pada suhu berbeda: bulatan menandakan posisi puncak utama dari anatase type  $TiO_2$ ; tanda persegi merupakan posisi puncak utama dari tipe rutile  $TiO_2$

### Kesimpulan

- Pada metode "sol-gel" ini kristalisasi  $TiO_2$  tidak terjadi pada suhu 300°C tetapi pada suhu 500°C
- Tipe single phase  $TiO_2$  diperoleh pada suhu di atas 700°C
- Penggunaan air sebagai satu zat pelarut di sintese keramik dengan dasar titanium dimungkinkan.
- Keramik mempergunakan zat pelarut kompleks dan pelarut air mudah disintesa, murah, tak berbahaya dan aman, dan merupakan material yang bagus bagi sudut pandang industri dan lingkungan.
- Kompleks Titanium ini efektif untuk pengembangan sifat-sifat produknya, sebab mempunyai daya tarik sebagai subyek penelitian.

### Referensi

1. Negishi, N. Takeuchi, K., and Ibusuki, T., *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 13, 691, 1998
2. Nam, H.J., Itoh, K., and Murabayashi, M., *Electrochemistry*, 70, 429, 2002
3. Kakihana, M., Tada, M., Shiro, M., Petrykin, V., Osada, M., and Nakamura, Y., *Inorg. Chem.*, 40, 891, 2001
4. Rao, C.N.R., Turner, A., and Honing, J.M., *J. Phys. Chem. Solids*, 11, 173, 1959
5. Tada, M., Tomita, K., Petrykin, V., and Kakihana, M., *Solid State Ionics*, 151, 293, 2002
6. Arima, M., Kakihana, M., Yashima, M., and Yoshimura, M., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 32, 863, 1995